

T 1/9/ALL

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001646757

WPI Acc No: 1976-81206X/197644

**Conversion of residual polystyrene to fibrils - to enhance overall efficiency of suspension polymerisation of styrene**

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Number of Countries: 007 Number of Patents: 010

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date   | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|--------|------|
| BE 840848   | A    | 19761018 |             |      | 197644 | B    |
| DE 2516562  | A    | 19761028 |             |      | 197645 |      |
| DE 2516564  | A    | 19761028 |             |      | 197645 |      |
| NL 7603980  | A    | 19761019 |             |      | 197645 |      |
| JP 51136915 | A    | 19761126 |             |      | 197702 |      |
| FR 2307894  | A    | 19761216 |             |      | 197707 |      |
| GB 1529245  | A    | 19781018 |             |      | 197842 |      |
| US 4104341  | A    | 19780801 |             |      | 197847 |      |
| US 4138315  | A    | 19790206 |             |      | 197907 |      |
| DE 2516562  | C    | 19850321 |             |      | 198513 |      |

Priority Applications (No Type Date): DE 2516564 A 19750416; DE 2516562 A 19750416

Abstract (Basic): BE 840848 A

Conversion into fibrils of soluble polymeric materials pptd. from soln. into a liq. subjected to high shear, where the polymer feedstock is derived from the residual aq. phase of suspension polymerisation of styrene, after separation of the prod. polystyrene beads. Used to produce fibrils suitable for mfr. of synthetic paper or cardboard or for use as a fibrous filler in moulding compsns. Efficiently utilises material which otherwise would be wasted or recovered with difficulty directly from a glutinous mixt. which would result from chemical coagulation in bulk under low shear conditions, e.g. by use of acrylic acid copolymers, ammonium or hot persulphates.

Title Terms: CONVERT; RESIDUE; POLYSTYRENE; FIBRIL; ENHANCE; OVERALL; EFFICIENCY; SUSPENSION; POLYMERISE; STYRENE

Derwent Class: A13; A35; F01; P53

International Patent Class (Additional): B22D-023/08; C08F-006/06;

C08F-012/08; C08J-011/00; D01D-005/26; D01F-006/56; D21H-005/20

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C02C; A10-G01; A11-C05; A12-S05E; A12-W06; F01-C07; F05-A06

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 012 03- 031 055 056 075 228 231 244 245 264 266 267 29& 297 308 309  
311 316 318 32& 327 332 347 355 371 398 402 408 409 41- 419 421 44&  
481 482 532 537 575 596 597 602 657 688 691

?



⑤1

Int. Cl. 2:

L 1479 PCT  
D 01 F 6/56

C 02 02

①9

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 16 562 A 1

①1

# Offenlegungsschrift 25 16 562

②1

Aktenzeichen:

P 25 16 562.2

②2

Anmeldetag:

16. 4. 75

④3

Offenlegungstag:

28. 10. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Nutzbarmachung von Inhaltsstoffen der Abwässer, die bei der Herstellung von Styrolperlpolymerisaten anfallen

⑦1

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦2

Erfinder:

Keppler, Hans Georg, Dipl.-Ing. Dr., 6940 Weinheim;  
Sander, Bruno, Dipl.-Chem. Dr.; Moeller, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.;  
6700 Ludwigshafen; Bonitz, Eckhard, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Simmier, Werner, Dipl.-Ing. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 25 16 562 A 1

Unser Zeichen: O.Z. 31 273 Fre/Wn

6700 Ludwigshafen, 14.4.1975

Verfahren zur Nutzbarmachung von Inhaltsstoffen der Abwässer,  
die bei der Herstellung von Styrolperlpolymerisaten anfallen

Die Erfindung betrifft neuartige Fibrillen und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Fibrillen durch Auflösen von makromolekularen Abfallstoffen in einem Lösungsmittel und Eintragen der erhaltenen Lösung in ein flüssiges Fällmedium unter Einwirkung von Scherkräften.

Makromolekulare Abfallstoffe, die in den bei der Perlpolymerisation von Styrolen anfallenden Abwässern enthalten sind, konnten bislang zwar aus der wäßrigen Phase abgetrennt und durch Verbrennen oder Ablagerung auf Deponien beseitigt werden, aber es war nicht bekannt, diese Abfallstoffe nutzbringend und technisch sinnvoll zu verwerten.

Zur Klärung der Abwässer, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen anfallen und welche die makromolekularen Abfallstoffe in feinstdispergierter Form enthalten, wurden z.B. in Wasser quellbare organische Absorbentien, wie Bentonit, verwendet. Ebenso kann eine Ausfällung zusammen mit Eisenhydroxid vorgenommen werden. Diese Fällungen sind aber stark wasserhaltig und daher schwer filtrierbar.

Wirksamere und wirtschaftlichere Verfahren zur Fällung und Abtrennung der makromolekularen Inhaltsstoffe der Abwässer, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen anfallen, sind in der DT-OS 2 057 734 und in der DT-OS 2 150 056 beschrieben. Hiernach werden als Fällmittel entweder Copolymerisate der Acrylsäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze verwendet, oder es wird durch Erhitzen des Abwassers in Gegenwart von Persulfaten ausgeflockt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die abgetrennten Inhaltsstoffe der Abwässer, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen anfallen, in technisch verwertbare Produkte zu überführen und dadurch gleichzeitig eine geringe Umweltbelastung durch Vermeidung der Verbrennung oder der Deponierung herbeizuführen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Fibrillen durch Auflösen von makromolekularen Abfallstoffen in einem organischen Lösungsmittel und Eintragen der erhaltenen Lösung in ein flüssiges Fällmedium unter Einwirken von Scherkräften gelöst, bei dem man als makromolekulare Abfallstoffe die nach bekannten Abtrennverfahren isolierten Inhaltsstoffe der wäßrigen Phase, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Schutzkolloiden nach Abtrennen des Perlpolymerisats verbleibt, verwendet.

Als organische Lösungsmittel werden bevorzugt Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan und als flüssiges Fällmittel Wasser eingesetzt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung neuartiger Fibrillen mit hohem Fibrillierungsgrad und starkem Aufnahmevermögen für Wasser.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Fibrillen aus den nach bekannten Abtrennverfahren isolierten makromolekularen Inhaltsstoffen der wäßrigen Phase, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Schutzkolloiden nach Abtrennen des Perlpolymerisats verbleibt, mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 10 und 30 m<sup>2</sup>/g, einem Mahlgrad zwischen 15 und 30°SR, einer Länge von 0,5 bis 20 mm und einer Dicke von 1 bis 10 µm gelöst.

Unter Fibrillen werden im Sinn der Erfindung faserige Partikel aus makromolekularen Stoffen verstanden. Die Fibrillen sind nach Größe, Gestalt und Morphologie Cellulosefasern bzw. gemahlenem Zellstoff ähnlich. Die Herstellung von Fibrillen (bzw. fibrids) ist z.B. aus den US-Patentschriften 2 999 788 und 2 988 782 bekannt.

Unter Auflösen des makromolekularen Abfallstoffs in einem organischen Lösungsmittel versteht man die Überführung des festen und trockenen bzw. feuchten Abfallstoffs in eine homogene Mischung mit dem Lösungsmittel. Die gegenseitige Verteilung der Komponenten kann molekulardispers oder dispers sein. Dazu wird der makromolekulare Abfallstoff, der 0,1 bis 60 Gewichtsprozent Wasser bzw. Feuchtigkeit enthalten kann, bevorzugt unter Rühren in dem Lösungsmittel gelöst oder feinst dispergiert. Zweckmäßig wird bei Raumtemperatur gelöst. Als organische Lösungsmittel erwiesen sich Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan als besonders geeignet, wobei das Lösungsmittel Tetrahydrofuran bevorzugt wird.

Die Fibrillen werden durch Eintragen der erhaltenen Lösung bzw. Dispersion in ein flüssiges Fällmedium unter Einwirken von Scherkräften auf das flüssige Fällmedium und die zufließende Lösung bzw. Dispersion erzeugt. Als flüssiges Fällmedium hat sich besonders Wasser bewährt. Das Verfahren kann aber auch mit anderen Fällmedien, wie Äthylenglykol, durchgeführt werden. Entscheidend ist nur, daß das Lösungsmittel in dem flüssigen Fällmedium löslich bzw. unbegrenzt mischbar ist, während der gelöste makromolekulare Stoff in dem flüssigen Fällmedium unlöslich ist. Die Einwirkung von Scherkräften auf das Fällmedium und die Polymerisatlösung bzw. Polymerisatdispersion kann mechanisch durch rotierende Werkzeuge erfolgen. Hierzu sind handelsübliche Maschinen geeignet, die zum Mischen, Dispergieren und Homogenisieren von z.B. Polymerisatdispersionen verwendet werden. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise können hochtourige Mischmaschinen oder Scherfeldgeneratoren vom Typ Ultra-Turrax verwendet werden. Durch die Einwirkung der Scherkräfte auf die flüssigen Medien geraten diese in rotierende Bewegung bzw. Turbulenz.

Bei einer bevorzugten Arbeitsweise werden das flüssige Fällmedium und die Polymerisatlösung bzw. Polymerisatdispersion durch einen Rotor in einem Gehäuse in rotierende Bewegung gebracht. Zur Herstellung der Fibrillen wird die Lösung des makromolekularen Abfallstoffs durch ein Rohr in das flüssige

Fällmedium eingetragen, wobei sich die Austrittsöffnung des Rohrs an dem Ort befindet, an dem die flüssigen Medien ihre höchste Beschleunigung erfahren. Am Austragsstutzen wird die erhaltene Fibrillensuspension kontinuierlich ausgetragen.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung bzw. Dispersion des makromolekularen Abfallstoffs durch eine oder mehrere Düsen ausgepreßt, wobei gegebenenfalls gleichzeitig das flüssige Fällmedium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 5 m/sec mit der Lösung bzw. Dispersion des makromolekularen Stoffs in einer turbulenten Zone intensiv durchmischt wird.

Nach einer speziellen Ausführungsform erfolgt die intensive Durchmischung der strömenden Medien in einem der Zweistoffdüse konzentrisch vorgeschalteten Impulsaustauschraum. Die Vorrichtung ist in der DT-OS 2 208 921 beschrieben worden.

Eine weitere Ausführungsform arbeitet nach dem Injektorprinzip. Die Vorrichtung wird im Beispiel 4 und mit Abbildung 2 näher beschrieben.

Nach allen Verfahrensvarianten werden unmittelbar stabile diskrete Fibrillen erhalten. Sie können durch Filtrieren oder Zentrifugieren von dem flüssigen Fällmedium und der Hauptmenge des organischen Lösungsmittels abgetrennt werden. Die Entfernung des restlichen Lösungsmittels erfolgt durch Waschen mit Wasser auf dem Filter oder in der Zentrifuge. Die eingesetzten organischen Lösungsmittel können durch Destillation wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden.

Unter bekannten Abtrennverfahren wird die Klärung der trüben wäßrigen Phase, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Schutzkolloiden anfällt, durch Zugabe von Flock- und Fällmitteln, wie Eisenhydroxid, durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln, wie Bentonit, durch Schaumflotation oder durch Mikrofiltration verstanden. Die Klärung der wäßrigen Phase aus der Perlpolymerisation sollte nach Möglichkeit so durchgeführt werden, daß die vorwiegend makromolekularen

Inhaltsstoffe nahezu vollständig ausgefällt und in möglichst wasserarme Form durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden können.

Bei dem besonders geeigneten, in der DT-OS 2 057 743 beschriebenen Abtrennverfahren zur Reinigung von Abwasser, das bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Vinylpyrrolidonpolymerisaten als Schutzkolloid anfällt, werden auf 100 Teile Abwasser 0,05 bis 5,0 Teile wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare hochmolekulare Verbindungen, die mindestens 10 Gewichtsprozent Acrylsäure einpolymerisiert enthalten, oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze zugesetzt und der pH-Wert durch Hinzufügen von anorganischen Säuren auf Werte von unterhalb pH 3 eingestellt. Die hierbei ausgeflockten Inhaltsstoffe der wäßrigen Phase lassen sich mit Hilfe von Filtern, Siebbandpressen, Dekanter zu einem Austrag mit einem Trockengehalt von etwa 50 % abtrennen. Der ausgeflockte Abfallstoff kann entweder in noch feuchtem Zustand oder nach erfolgter Trocknung verwendet werden.

Nach einem anderen Abtrennverfahren, das in der DT-OS 2 150 056 beschrieben worden ist, zur Reinigung von Abwasser, das bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Vinylpyrrolidon- oder Vinylalkoholpolymerisaten als Schutzkolloide anfällt, werden die Inhaltsstoffe des Abwassers durch Erhitzen des Abwassers in Gegenwart von 0,02 bis 5 Gewichtsprozent Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat ausgeflockt. Die auf diese Weise isolierten Inhaltsstoffe der Abwässer aus der Styrolperlpolymerisation sind in gleicher Weise zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

Die wäßrige Phase, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Schutzkolloiden nach Abtrennen des Perlpolymerisats verbleibt, das sogenannte Abwasser, enthält je nach Art der Perlpolymerisation verschiedene Inhaltsstoffe in Bezug auf Zusammensetzung. Für das Verfahren gemäß der Erfindung sind die Inhaltsstoffe der Abwässer der Perlpolymerisation von Styrolen geeignet, die nach beliebigen zu solchen Poly-



merisaten führenden Verfahren hergestellt sein können. Unter Styrolperlpolymerisaten werden dabei nicht nur die Perlpolymerisate des Styrols verstanden. Vielmehr umfaßt dieser Begriff auch perl förmige Polymerisate von Styrolderivaten, wie  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Chlorstyrol, oder Mischpolymerisate von mindestens 50 Gewichtsprozent Styrol oder Styrolderivaten mit anderen Monomeren. Als Comonomere kommen hierbei Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, N-Vinylverbindungen, wie Vinylcarbazol, oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei Doppelbindungen enthalten, wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandioldiacrylat, in Betracht.

Die Styrolpolymerisatperlen können Treibmittel enthalten, die vor, während oder nach der Perlpolymerisation zudosiert wurden. Als Treibmittel sind unter Normalbedingungen gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe geeignet, die das Styrolpolymerisat nicht lösen und deren Siedepunkte unterhalb dem Erweichungspunkt des Polymerisats liegen, wie z.B. Pentan.

Die zur Herstellung von Styrolperlpolymerisaten dienenden Verfahren sind bekannt, beispielsweise aus Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1961), Bd. XIV/1, Seiten 839 ff. (Georg Thieme Verlag, Stuttgart). Dort ist auch die Verwendung von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid beschrieben. Dessen Herstellung durch Verseifung von Polyvinylacetat ist beispielsweise aus Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 14 (1963), Seiten 236 ff., bekannt. Auch Estergruppen enthaltende Polyvinylalkohole sind als Schutzkolloid geeignet. Aus den deutschen Patentschriften 801 233 und 1 151 117 ist die Styrolperlpolymerisation mit Homo- und Copolymerisaten des Vinylpyrrolidons als Schutzkolloide bekannt.

Nach Durchführung einer solchen Dispersionspolymerisation wird die Reaktionsmischung zunächst abgekühlt, und dann werden die erhaltenen Polymerisatperlen durch Abschleudern oder Filtration von der milchigtrüben wäßrigen Phase abgetrennt.

Die in der wäßrigen Phase verbleibenden makromolekularen Inhaltsstoffe bestehen zu 95,0 bis 99,9 Gewichtsprozent aus den jeweiligen Polymerisaten oder Copolymerisaten des Styrols sowie zu 0,1 bis 5 Gewichtsprozent aus dem nach der Perlpolymerisation in der wäßrigen Phase verbleibenden Schutzkolloid, das sind insbesondere die Polymerisate und Copolymerisate des Vinylpyrrolidons oder die Polymerisate des Vinylalkohols bzw. die Estergruppen enthaltenden Polyvinylalkohole. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff der Inhaltsstoffe der wäßrigen Phase beträgt im allgemeinen 2 000 bis 40 000 mg/l Abwasser.

Unter makromolekularen Abfallstoffen werden im Sinn der Erfindung die oben bezeichneten abgetrennten und isolierten makromolekularen Inhaltsstoffe der Abwasser der Styrolperlpolymerisation verstanden, die gegebenenfalls zusätzlich 1 bis 50, bevorzugt 3 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Abfallstoffe, des angewandten Fäll- bzw. Flockungsmittels enthalten können. Diese können je nach dem oben beschriebenen Abtrennverfahren verschiedene chemische Konstitution aufweisen. Bei dem besonders geeigneten, in der DT-OS 2 057 743 beschriebenen Abtrennverfahren bestehen die Flockungsmittel aus hochmolekularen Verbindungen, die mindestens 10 Gewichtsprozent Acrylsäure einpolymerisiert enthalten, oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Fibrillen weisen eine spezifische Oberfläche von 10 bis 30 m<sup>2</sup>/g, einen Mahlgrad zwischen 15 und 30°SR, eine Länge von 0,5 bis 20 mm und eine Dicke von 1 bis 10 µm auf. Sie besitzen einen Wassergehalt von 80 bis 90 Gewichtsprozent und können in dieser Form für Naßanwendungen eingesetzt werden. Für spezielle Anwendungen können die Fibrillen bei erhöhten Temperaturen bis 60°C getrocknet werden. Hierbei hat sich eine Trocknungsmethode, die mit Heiz- und Fördergasen, die eine hohe Strömungsgeschwindigkeit besitzen, als besonders geeignet erwiesen. Verfilzte Fibrillen werden hierbei wieder entfilzt.

Die wäßrigen Suspensionen der Fibrillen können nach entsprechender weiterer Verdünnung mit Wasser ohne zusätzliche

Verwendung von Dispergierhilfsmitteln auf einer Papier- oder Naßvliesmaschine zu papierähnlichen Flächengebilden verarbeitet werden. Die erfindungsgemäßen Fibrillen können ebenso mit Cellulosefasern in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden und auf der Papiermaschine zu selbsttragenden zusammenhängenden Bahnen verarbeitet werden.

#### Meßmethode

Das Ausmaß der Fibrillierung der erhaltenen Fibrillen wurde durch Bestimmung des Mahlgrades nach der Schopper-Riegler-Methode (Korn-Burgstaller, Handbuch der Werkstoffprüfung, 2. Auflage, 1953, 4. Band, Papier- und Zellstoffprüfung, S. 388 ff., Springer-Verlag) festgestellt. Für die Durchführung dieser Bestimmung müssen die Fibrillen in eine wäßrige Suspension mit konstanter Stoffdichte (2 g/l und 20°C) gebracht werden. Es wird diejenige Menge Wasser ermittelt, die unter bestimmten Bedingungen von den suspendierten Fibrillen zurückgehalten wird. Die aufgenommene Menge Wasser (<sup>o</sup>Schopper-Riegler, <sup>o</sup>SR) ist umso größer, je höher die Fibrillierung der Fibrillen ist. Die Schopper-Riegler-Werte eines ungemahlten Sulfitzellstoffs liegen bei 12 bis 15<sup>o</sup>SR. Die Schopper-Riegler-Werte der Fibrillen gemäß der Erfindung liegen beispielsweise bei 15 bis 30<sup>o</sup>SR.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Fibrillen erfolgte nach der BET-Methode durch Stickstoffadsorption (s. Brunnauer, T.H. Emmett, E. Teller, Journal American Chemical Society, Band 60, S. 309, 1938).

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile und die Prozente sind Gewichtsprozente.

#### Herstellung von Perlpolymerisaten des Styrols mit Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid

In einem druckfesten Rührkessel wird eine Mischung aus  
100 Teilen Wasser  
0,05 Teilen Natriumpyrophosphat

0,05 Teilen Natriumacetat  
100     Teilen Styrol  
0,3    Teilen Dibenzoylperoxid  
0,25 Teilen t-Butylperbenzoat

unter ständigem Rühren polymerisiert. Zur Einleitung der Polymerisation wird auf 80°C aufgeheizt, dann beläßt man 7 Stunden bei 80°C, anschließend heizt man auf 90°C; nach 5 Stunden bei 90°C heizt man auf 110°C und beläßt - immer noch unter ständigem Rühren - weitere 4 Stunden bei 110°C. Während der Polymerisation, nach insgesamt 2 Stunden Polymerisationsdauer bei 80°C, setzt man 2,2 Teile einer 10-%igen wäßrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid (K-Wert nach Fikentscher, Cellulosechemie 13, 60 (1932) = 90) innerhalb von 5 Minuten der Reaktionsmischung zu. Nach insgesamt 6 Stunden Polymerisationsdauer bei 80°C dosiert man 7 Teile n-Pentan im Verlauf von 15 Minuten zu.

Nach Beendigung der Polymerisation wird die Reaktionsmischung abgekühlt. Die erhaltenen Polymerisatperlen werden von der noch Trübstoffe enthaltenden wäßrigen Phase (= Abwasser) abgetrennt.

Fällung und Abtrennung der Inhaltsstoffe aus den Abwässern, die bei der Styrolperlpolymerisation anfallen, nach DT-OS  
2 057 743

1000 Teile des bei der Perlpolymerisation von Styrol angefallenen Abwassers werden mit 10 Teilen einer 20-%igen wäßrigen Lösung von Natriumpolyacrylat versetzt. Danach wird der pH-Wert der Mischung durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure auf pH 2 eingestellt. Es erfolgt eine spontane Flockung der Trübstoffe. Die Mischung wird noch 5 bis 10 Minuten durch langsames Rühren in Bewegung gehalten. Anschließend werden die Flocken von der klaren wäßrigen Phase mit Hilfe eines KlärdekanTERS abgetrennt. Der Austrag des DekanTERS enthält etwa 50 % Feststoff.

Dieser noch feuchte und sauer reagierende Feststoff wurde bei den nachfolgenden Beispielen 1 bis 7 als Ausgangsstoff verwendet. Er soll im folgenden "Abfallstoff" genannt werden.

609844 / 1132

-10-

### Beispiel 1

2200 Teile Abfallstoff mit einem Feuchtegehalt von 50 % wurden in 9000 Teilen Tetrahydrofuran unter intensivem Rühren aufgelöst bzw. feinst dispergiert.

Für die Fibrillenherstellung wird folgende Vorrichtung verwendet (Abb. 1): In einem Gehäuse 1 mit Eintragsstutzen 2 und Austragsstutzen 3 befindet sich ein Rotor 4, der über eine Welle 5 angetrieben wird. Dieser Rotor 4 setzt das im Gehäuse befindliche flüssige Fällmedium, das laufend durch den Eintragsstutzen 2 zugeführt wird, in rotierende Bewegung. Dabei wird die kinetische Energie des Rotors auf das flüssige Fällmedium übertragen. Das beschleunigte flüssige Fällmedium wird in einer ringförmigen Bremszone 6 abgebremst. Diese Bremszone wird von einem ringförmigen Stator gebildet, der scharfkantige Öffnungen und Prallflächen besitzt.

Zur Herstellung der Fibrillen wird die flüssige Mischung über eine Rohrleitung 7 mit einem Innendurchmesser von 4 mm mittels einer Dosierpumpe unmittelbar in der Nähe des Rotors 4 in das Fällmedium Wasser eingetragen. Gleichzeitig wurde der Maschine etwa die 20-fache Volumenmenge Wasser über den Eintragsstutzen 2 zugeführt. Die am Austragsstutzen 3 austretende Fibrillensuspension wurde in ein Auffanggefäß gefördert. Die Fibrillen reicherten sich an der Oberfläche an und können abgeschöpft werden.

Die Abtrennung des noch anhaftenden Wassers und die Entfernung des restlichen Lösungsmittels durch Waschen mit Wasser erfolgte auf einer Siebschnecken zentrifuge. Danach wurden 7386 Teile Fibrillen mit einem Wassergehalt von 86 % erhalten. Dies entspricht einem Trockengehalt an Fibrillen von 1034 Teilen.

Der Abfallstoff konnte danach mit einer Ausbeute von 94 % der Theorie in Fibrillen überführt werden.

Die erhaltenen diskreten Fibrillen, die feinst fibrilliert sind, besitzen eine Länge von 0,5 bis 20 mm und eine Dicke von 3 bis 6  $\mu$ m. Die Meßwerte für die charakteristischen

Fibrilleneigenschaften betragen:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| spezifische Oberfläche | 13,6 m <sup>2</sup> /g |
| Mahlgrad               | 18°SR                  |

Aus den Fibrillen konnten auf einem Blattbildungsgerät Vliese mit gleichmäßiger Formation und guter Faserbindung hergestellt werden. Die Vliese konnten leicht von dem Sieb des Blattbildungsgeräts abgenommen werden.

### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 1100 Teile getrockneter Abfallstoff zur Herstellung von Fibrillen eingesetzt. Es wurden 7040 Teile Fibrillen mit einem Wassergehalt von 85 % erhalten. Dies entspricht einem Trockengehalt an Fibrillen von 1056 Teilen.

Der getrocknete Abfallstoff konnte hiernach mit einer Ausbeute von 96 % der Theorie in Fibrillen überführt werden.

Die erhaltenen Fibrillen entsprechen in ihren Abmessungen den in Beispiel 1 erhaltenen. Sie sind jedoch noch feiner strukturiert. Die Meßwerte für die charakteristischen Fibrilleneigenschaften betragen:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| spezifische Oberfläche | 22,3 m <sup>2</sup> /g |
| Mahlgrad               | 20,0°SR.               |

Aus 70 % der erhaltenen Fibrillen und 30 % Sulfitzellstoff mit dem Mahlgrad 35°SR konnte ein Mischpapier mit gleichmäßiger Formation und guter Faserbindung erhalten werden.

### Beispiel 3 (diskontinuierliche Arbeitsweise)

110 Teile getrockneter Abfallstoff wurden in 900 Teilen Tetrahydrofuran unter intensivem Rühren aufgelöst bzw. dispergiert.

Für die Fibrillenherstellung wurde ein Scherfeldgenerator vom Typ Ultraturrax, der mit einer Leistung von 2 kW angetrieben wird, verwendet. Das Scherorgan dieses Geräts befindet sich etwa in der Mitte der in einem Gefäß vorgelegten 10 000 Teile

Wasser. Die Polymerisatlösung wurde durch ein durch den Boden des Gefäßes hindurchgeführtes Rohr mit einem Innendurchmesser von 8 mm direkt an den Ort des stärksten Soges des Scherorgans in das Fällmedium eindosiert.

Die sich an der Oberfläche des Fällmediums angereicherten Fibrillen wurden dem Gefäß entnommen und auf einer Labornutsche durch Waschen mit Wasser vom noch anhaftenden Lösungsmittel befreit.

Es wurden 6968 Teile Fibrillen mit einem Wassergehalt von 85 % erhalten. Dies entspricht einem Trockengehalt an Fibrillen von 104,5 Teilen. Der getrocknete Abfallstoff wurde zu 95 % der Theorie in Fibrillen überführt.

Die erhaltenen Fibrillen besitzen eine Länge von 0,5 bis 15 mm und eine Dicke von 3 bis 6  $\mu$ m. Das Faserprodukt enthält daneben noch Feinanteile.

Meßwerte der charakteristischen Fibrilleneigenschaften:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| spezifische Oberfläche | 15,5 m <sup>2</sup> /g |
| Mahlgrad               | 22,0°SR                |

#### Beispiel 4

In einem Rührbehälter werden 500 Teile getrockneter Abfallstoff in 9500 Teilen Tetrahydrofuran gelöst bzw. feinst dispergiert. Zur Fibrillenherstellung wird die in Abb. 2 gezeichnete Injektordüse benutzt. Die Lösung des Abfallstoffs wird über die Rohrleitung 1 einer Injektordüse 2 zugeführt, durch die ein Wasserstrahl 4 fließt, der unter einem Druck von 6 bar steht. Das Wasser tritt mit einer Geschwindigkeit von 25 m/sec aus der Düse aus, die einen Durchmesser von 3,7 mm besitzt. Das sich anschließende, im oberen Teil konische Mischrohr 5 besitzt einen Innendurchmesser von 12 mm. Über das Ventil 3 wird die Lösung des Abfallstoffs so zudosiert, daß 1 l Lösung mit 20 l Wasser als Fällmedium intensiv vermischt werden. Die entstehenden Fibrillen werden mit Hilfe des Siebes 6 aufgefangen.

Die Fibrillen werden auf einer Nutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Es wurden 2628 Teile Fibrillen mit einem Wassergehalt von 82 % erhalten. Dies entspricht einem Trockengewicht an Fibrillen von 473 Teilen.

Der getrocknete Abfallstoff konnte nach dieser Verfahrensweise mit einer Ausbeute von 94,5 % der Theorie in Fibrillen überführt werden.

Die erhaltenen Fibrillen sind feinst strukturiert und besitzen eine Länge von 0,5 bis 15 mm und eine Dicke von 3 bis 6  $\mu$ m.

Meßwerte der charakteristischen Fibrilleneigenschaften:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| spezifische Oberfläche | 22,6 m <sup>2</sup> /g |
| Mahlgrad               | 15°SR.                 |

#### Beispiel 5

In einem Druckgefäß mit Rührvorrichtung wurden 200 Teile getrockneter Abfallstoff in 9800 Teilen Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst bzw. feinst dispergiert. Danach wurde die Lösung mit Stickstoff unter einen Druck von 10 bar gestellt. Die Lösung wurde schließlich durch eine 80 cm lange Rohrleitung mit einem Innendurchmesser von 2 mm in ein Gefäß entspannt, in dem 10 000 Teile Wasser als Fällmedium vorgelegt wurden. Die Aufarbeitung der erhaltenen Fibrillensuspension wurde gemäß Beispiel 4 vorgenommen.

Die erhaltenen Fibrillen sind feinst strukturiert und entsprechen in ihren Abmessungen den nach Beispiel 4 erhaltenen Fibrillen. Es wurde ein Mahlgrad von 26°SR gemessen.

#### Beispiel 6

Die Polymerisatlösung wurde wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Entspannung der Polymerisatlösung erfolgte durch das Innenrohr einer Zweistoffdüse, die aus zwei konzentrischen Rohren besteht, wobei das Innenrohr einen Innendurch-



messer von 2 mm und das Außenrohr einen Innendurchmesser von 6 mm besitzt. Durch den Ringraum der Düse trat gleichzeitig das Fällmedium Wasser aus, das unter einem Druck von 5 bar stand. Fällmedium und Polymerisatlösung wurden in einem der Zweistoffdüse unmittelbar vorgeschalteten, zylindrischen Rohr (Impulsaustauschraum gemäß DT-OS 2 208 921) intensiv durchgemischt. Die gesamte Düsenvorrichtung befand sich in der Mitte der 5000 Teile Wasser, die in einem Gefäß vorgelegt wurden. Die Aufarbeitung der erhaltenen Fibrillensuspension erfolgte wie in Beispiel 4 beschrieben.

Die erhaltenen Fibrillen sind feinst strukturiert und entsprechen in ihren Abmessungen den gemäß Beispiel 4 hergestellten Fibrillen. Es wurde ein Mahlgrad von 18°SR gemessen.

#### Beispiel 7

1746 Teile Abfallstoff mit einem Feuchtegehalt von 37 % wurden in 9000 Teilen 1,4-Dioxan unter intensivem Rühren aufgelöst bzw. feinst dispergiert.

Die Herstellung und die Aufarbeitung der Fibrillen erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Es wurden 7003 Teile Fibrillen mit einem Wassergehalt von 85 % erhalten. Dies entspricht einem Trockengehalt an Fibrillen von 1050 Teilen. Der Abfallstoff konnte hiernach mit einer Ausbeute von 95,5 % der Theorie in Fibrillen überführt werden.

Die erhaltenen Fibrillen sind feinst fibrilliert, besitzen eine Länge von 0,5 bis 15 mm und eine Dicke von 2 bis 5 µm. Es wurde ein Mahlgrad von 28°SR gemessen.

Fällung und Abtrennung der Inhaltsstoffe aus den Abwässern, die bei der Styrolperlpolymerisation anfallen, nach  
DT-OS 2 150 056

Es wird ein Abwasser verwendet, das bei der Herstellung von Perlpolymerisaten des Styrols mit Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid entstanden ist (s.o.).

2516562

Patentansprüche

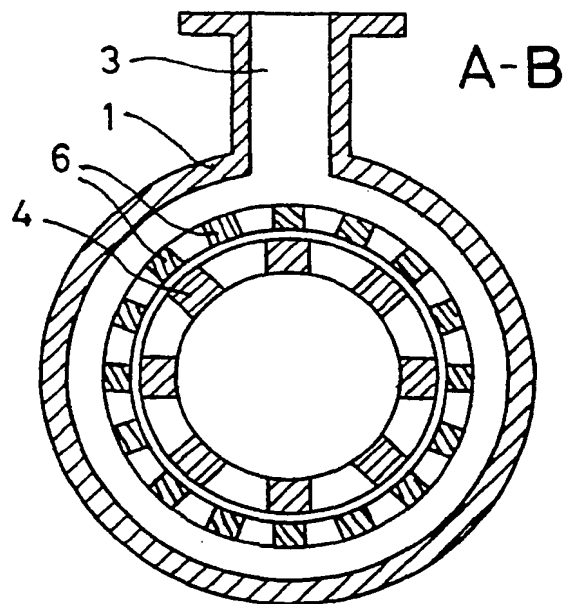
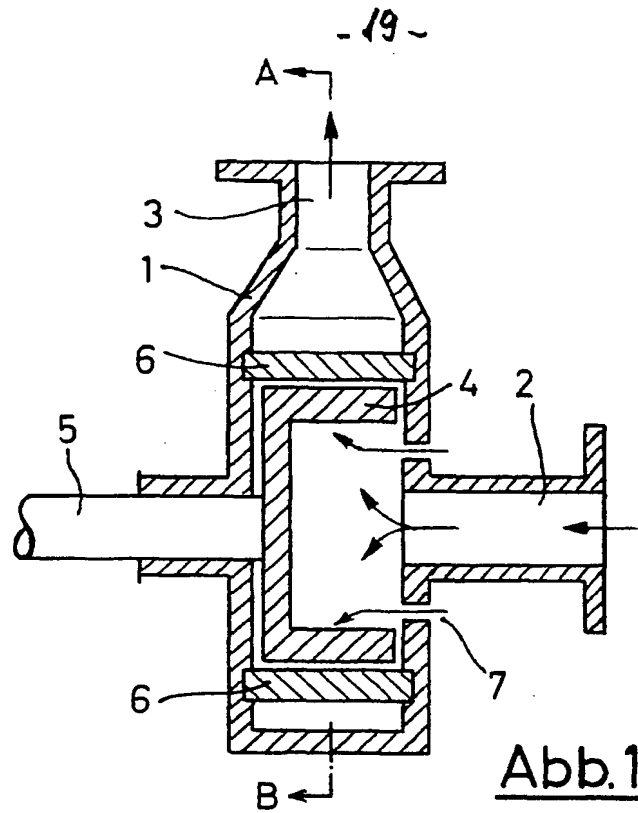
1. Verfahren zur Herstellung von Fibrillen durch Auflösen bzw. Dispergieren von makromolekularen Abfallstoffen in einem organischen Lösungsmittel und Eintragen der erhaltenen Lösung bzw. Dispersion in ein flüssiges Fällmedium unter Einwirkung von Scherkräften, dadurch gekennzeichnet, daß als makromolekulare Abfallstoffe die nach bekannten Abtrennverfahren isolierten Inhaltsstoffe der wäßrigen Phase, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Schutzkolloiden nach Abtrennen des Perlpolymerisats verbleibt, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel Tetrahydrofuran verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel 1,4-Dioxan verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssiges Fällmedium Wasser verwendet.
5. Fibrillen aus den nach bekannten Abtrennverfahren isolierten makromolekularen Inhaltsstoffen der wäßrigen Phase, die bei der Perlpolymerisation von Styrolen in Gegenwart von Schutzkolloiden nach Abtrennen des Perlpolymerisats verbleibt, dadurch gekennzeichnet, daß die Fibrillen eine spezifische Oberfläche zwischen 10 und 30 m<sup>2</sup>/g, einen Mahlgrad zwischen 15 und 30°SR und eine Länge von 0,5 bis 20 mm und eine Dicke von 1 bis 10 µm aufweisen.

Zeichn.

BASF Aktiengesellschaft



609844 / 1132



DC1F

6-56

A1: 16.04.1975 OT: 28.10.1976

609844/1132

583/74

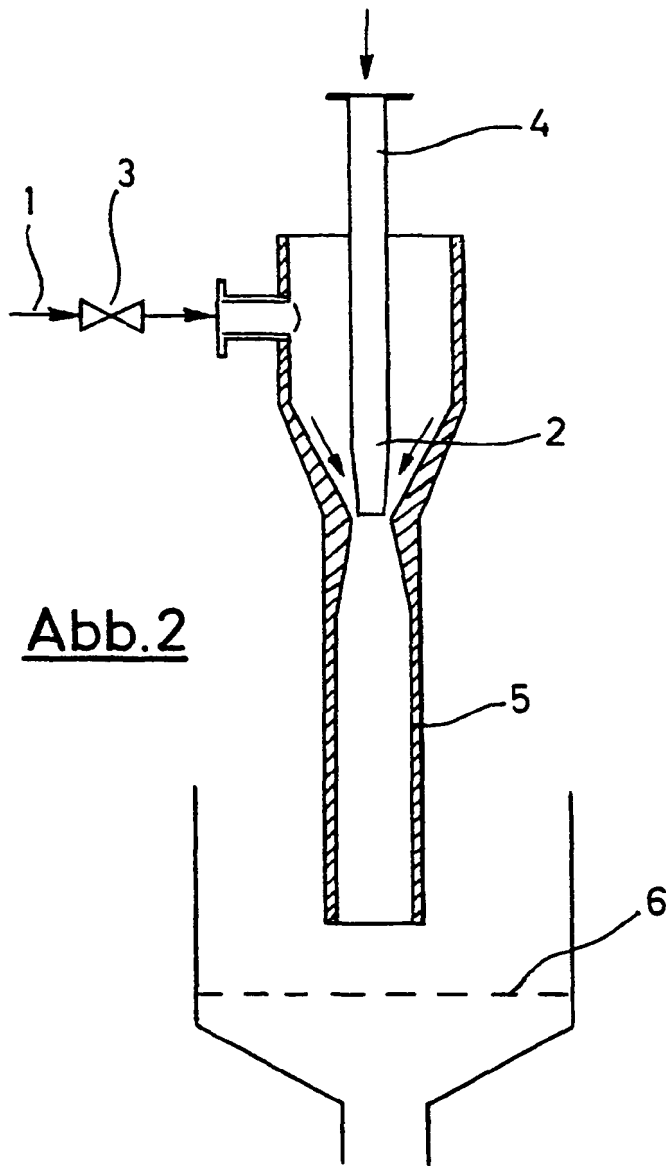


Abb.2